

На правах рукописи



КАЛИМУЛЛИН ИЛЬДАР РАМИЛЕВИЧ

**ОЧИСТКА ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ
ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В АППАРАТАХ С ПРЯМОТОЧНО-
ВИХРЕВЫМИ КОНТАКТНЫМИ УСТРОЙСТВАМИ С ОДНОСТОРОННЕЙ
СЕПАРАЦИЕЙ ЖИДКОСТИ**

Специальность 05.17.08. – Процессы и аппараты химических технологий

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань – 2010

Работа выполнена в Исследовательском центре проблем энергетики
Учреждения Российской академии наук Казанского научного центра РАН

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор
Николаев Николай Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор
Башкиров Владимир Николаевич

кандидат технических наук,
доцент
Яковлев Анатолий Борисович

Ведущая организация: ОАО «Нижнекамскнефтехим»
(г. Нижнекамск)

Защита диссертации состоится «29» октября 2010 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.06 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68 (зал заседаний учёного совета), А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «28» сентября 2010.



Ученый секретарь
диссертационного совета, доктор
технических наук, профессор

С. И. Пони́каров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На сегодняшний день водород находит достаточно широкое применение в различных областях народного хозяйства: в химической промышленности в процессах синтеза аммиака, альдегидов, спиртов; в нефтехимической промышленности в процессах гидроочистки, гидрокрекинга и каталитического риформинга, а также нефтехимического синтеза; в пищевой и фармацевтической промышленности. Согласно «Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса России до 2015 года», производство отдельных видов промышленной продукции в этих областях должно увеличиться на 280% по сравнению с 2006 годом, что неизбежно приведет к увеличению производства и потребления водорода.

Существенным недостатком производства водорода является то, что он производится не в чистом виде, а в виде смеси с другими газами, что требует применения дополнительного оборудования для его очистки. В подавляющем большинстве существующих в России и за рубежом установок улавливания CO_2 применяется хемосорбция его из газов этаноламинами (в большинстве случаев моноэтаноламино́м). В качестве абсорберов, как правило, применяется традиционное оборудование барботажного тарельчатого и насадочного типов. Однако такое абсорбционное оборудование устойчиво работает при скоростях газа, не превышающих 1,5-2 м/с. При очистке больших объемов газов это приводит к необходимости увеличения габаритных размеров оборудования или использования большого количества параллельно работающих аппаратов. Недостатком абсорбентов на основе первичных аминов является их высокая коррозионная способность, высокая скорость побочных реакций и деградации.

Возможным способом решения проблемы является использование аппаратов вихревого типа, среднерасходная скорость газа в которых может достигать 10-30 м/с, таких как многоступенчатые массообменные аппараты с прямоточно-вихревыми контактными устройствами (ПВКУ) и применение поглотителей на основе метилдиэаноламина (МДЭА).

Цель работы и основные задачи исследования. Целью работы является комплексное исследование гидродинамических характеристик и массообмена в многоступенчатых аппаратах с прямоточно-вихревыми контактными устройствами применительно к процессам очистки водородсодержащих газов от диоксида углерода. В непосредственные задачи исследования входило:

- разработка конструкции прямоточно-вихревого контактного устройства, сочетающего в себе высокую производительность, малое гидравлическое сопротивление, простоту конструктивного исполнения и высокую эффективность массообмена;
- изучение динамики жидкостного потока в предложенном прямоточно-вихревом контактном устройстве;

* В руководстве работой принимал участие к.т.н. Дмитриев Андрей Владимирович

- математическое описание процесса поглощения диоксида углерода в прямоточно-вихревом контактном устройстве и на ступени аппарата с ПВКУ;
- результаты экспериментального и численного изучения эффективности поглощения диоксида углерода раствором метилдиэтанолamina в прямоточно-вихревом контактном устройстве.

Личное участие. Все результаты работы получены Калимуллин И.Р. под руководством д.т.н., профессора Николаева Н.А. при участии к.т.н. Дмитриева А.В.

Апробация работы. Основные положения и отдельные результаты докладывались и обсуждались на IX-й Международной конференции молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии», г. Казань, 2008; Второй Всероссийской студенческой научно-технической конференции «Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология», г. Казань, 2008 г., Всероссийской научно-практической конференции «Инновации и высокие технологии XXI века» г. Нижнекамск, 2009 г., XXIII Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-23», Саратов 2010 г.

Публикация работы. По теме диссертационной работы опубликовано 14 работ, из них 1 монография, 6 статей в журналах из перечня ВАК, 2 патента на полезные модели. Отдельные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на 4 Международных и Всероссийских конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованных литературных источников. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 61 рисунок и 8 таблиц. Список цитируемой литературы насчитывает 108 источников, из которых 31 иностранные.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показаны области применения водорода в различных областях народного хозяйства, приведен прогноз роста производства и потребления водорода.

В первой главе представлен обзор существующих методов производства водорода из углеводородных газов, жидких топлив и угля. Представлены составы водородсодержащих газов, полученных различными методами. Показана необходимость совершенствования технологий очистки производимых газов с целью увеличения их производительности и эффективности. Представлен обзор промышленных аппаратов и технологий для очистки водородсодержащих газов от диоксида углерода.

Очистку от CO_2 предлагается проводить в многоступенчатых аппаратах с разработанными в рамках диссертационного исследования прямоточно-вихревыми контактными устройствами. Конструкция предлагаемого ПВКУ показана на рис. 1.

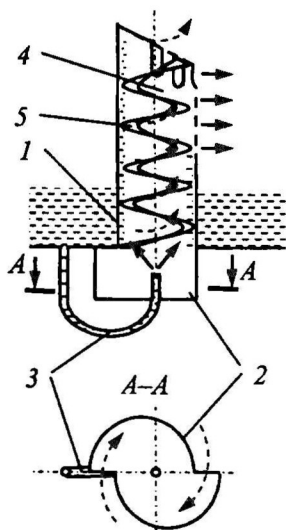


Рис. 1. Конструкция прямоточно-вихревого контактного устройства по патенту РФ № 87923:

- 1 – контактный патрубок,
- 2 – завихритель, 3 – узел вода
- жидкости, 4 – узел сепарации,
- 5 – направляющее устройство

Прямоточно-вихревое контактное устройство представляет собой цилиндрический патрубок 1, оснащенный завихрителем потока газа 2, а также узлом подачи жидкости 3 и узлом сепарации 4. Поток газа, поступающий в контактные устройства, приобретает с помощью завихрителя вращательно-поступательное движение. Жидкость подается в центральную зону контактных устройств и дробится на капли закрученным потоком газа.

Под действием центробежной силы капли жидкости перемещаются к периферии контактных устройств и оседают на стенке, образуя слой, который на выходе отделяется от потока газа с помощью сепарационного устройства. Для поддержания крутки газового и жидкостного потоков, дополнительной турбулизации пленки жидкости и предотвращения проскока газа внутри контактного патрубка установлено направляющее устройство 5 в форме геликоида.

Во второй главе рассмотрена динамика газового и жидкостного

потоков в предлагаемом прямоточно-вихревом контактном устройстве. Представлена методика расчета сепарации жидкости в сепарационных узлах ПВКУ. Традиционно считалось, что на сепарацию жидкости влияют два основных фактора: избыточное давление газа внутри контактного патрубка и центробежная сила вращающейся пленки жидкости, определяемые соответственно из формул (1) и (2).

$$P_1 = P_0 + \frac{\rho_G}{2} (W_p^2 + W_z^2) \quad (1)$$

$$P_2 = (\delta \cdot \rho_L \cdot U_p) / R_m \quad (2)$$

Автор исходит из положения, что на скорость жидкости в отверстиях сепаратора оказывает влияние также давление в результате перехода кинетической энергии движущейся пленки жидкости в потенциальную энергию давления из-за остановки жидкости в неровностях у отверстий, определяемое по формуле (3).

$$P_3 = (\rho_L U_p^2) / 2 \quad (3)$$

Итоговая формула для расчета скорости в отверстиях сепаратора имеет вид:

$$W_{\text{от}} = \frac{1}{\sqrt{1+\xi_0}} \sqrt{\frac{2P_0 + \rho_0}{\rho_L} (W_p^2 + W_z^2) + \frac{\delta \cdot U_p}{R_m} + U_{\text{ар}}} \quad (4)$$

На скорость жидкости в отверстиях оказывают существенное влияние степень крутки потока, тангенциальная и осевая скорости газа в контактном патрубке, а также коэффициент местного сопротивления отверстий. Кроме того, выявлено, что при увеличении удельной нагрузки L_m/G_m от 1 до 3, скорость сепарации падает почти в два раза при любых значениях скорости газа, что может привести к захлебыванию аппарата и падению эффективности процесса. Расчеты показывают, что увеличение L_m/G_m выше 3 нецелесообразно.

Для проверки эффективности работы предлагаемой конструкции прямоточно-вихревого контактного устройства была спроектирована и построена экспериментальная установка. Задачей экспериментальных исследований являлась проверка выбранных конструктивных решений, определение параметров работы сепарационных узлов ПВКУ, определение режимов движения газового и жидкостного потоков для последующей разработки инженерной методики расчета, определение эффективности массообменных процессов в ПВКУ.

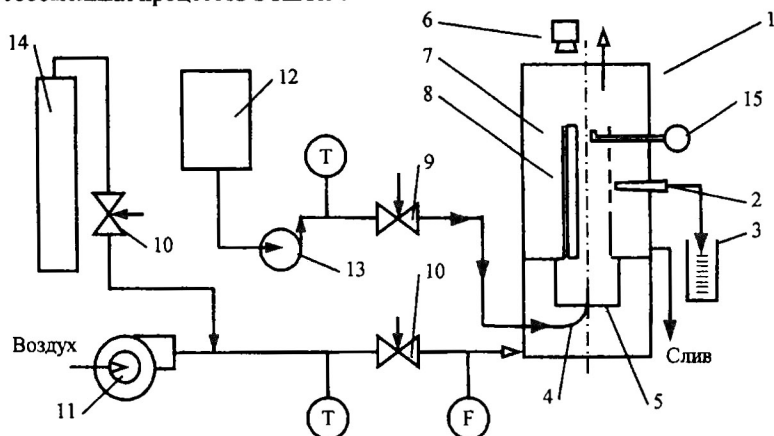


Рис. 2 Схема экспериментальной установки: 1 – корпус; 2 – коническая трубка; 3 – мерная емкость; 4 – узел подвода жидкости; 5 – циклонный завихритель; 6 – фотоаппарат; 7 – контактный патрубок; 8 – окно; 9, 10 – вентили; 11 – вентилятор высокого давления; 12 – емкость с абсорбентом; 13 – насос; 14 – баллон с диоксидом углерода; 15 – пробоотборник. Места измерения параметров воздуха и воды: F – расход; T – температура.

При проведении экспериментальных исследований среднерасходная скорость газа в контактном патрубке менялась от 9 м/с до 25 м/с, соотношение массовых нагрузок газа и жидкости L_m/G_m – от 0,3 до 3 кг/кг. Исследование динамики жидкости в ПВКУ осуществлялось фотографическим методом с использованием фотоаппарата фирмы SONY модель – DSC-H9, разрешающая

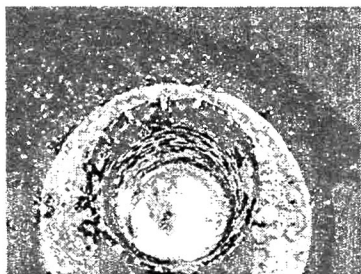


Рис. 3 Работа ПВКУ при $L_m/G_m = 1$



Рис. 4 Работа ПВКУ при $L_m/G_m > 3$

способность 8,1 млн. точек, время срабатывания затвора 1/2000 сек. Скорость потока газа в подводящей трубе определялась с помощью трубки Пито-Прандтля, подключенной к многодиапазонному микроманометру ММН-2400, класса точности 1,0. Было определено, что в указанном диапазоне скоростей газа наблюдается устойчивое пленочное течение жидкой фазы (рис. 3).

При увеличении удельного орошения контактного устройства выше 3 кг жидкости на кг газа наблюдался описанный в литературных источниках процесс «захлебывания» контактного устройства. Вихревая структура двухфазного потока разрушалась, прекращалась сепарация жидкости через

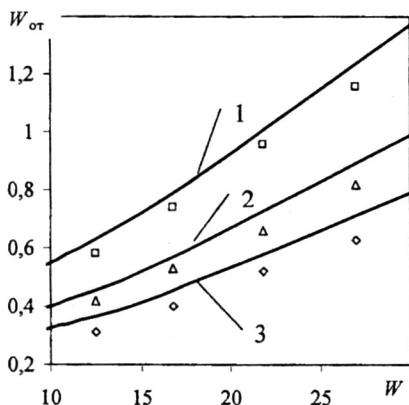
отверстия, поступающая жидкость уносилась из контактного патрубка в виде крупных капель 3-5 мм (рис. 4).

Были проведены измерения скорости жидкости в отверстиях сепаратора путем отбора жидкости от одиночного сепарационного отверстия.

Результаты экспериментальных измерений и сравнение их с расчетными значениями по формуле (4) представлены на рис. 5. Погрешность расчета скорости сепарации составила 14%.

При расчете параметров массообменных процессов в ПВКУ необходимо определить режимы течения жидкой фазы, так как этот параметр оказывает существенное влияние на характеристики массообменного процесса.

Рис. 5 Зависимость скорости жидкости в отверстиях сепаратора от скорости газа в вихревом аппарате при L_m/G_m кг/кг:
1 — 1; 2 — 2; 3 — 3



Для этого пользуются известными зависимостями, полученными для нисходящих или восходящих незакрученных пленочных течений. Углы закрутки пленки жидкости определяют через соотношение осевой и

тангенциальной скорости газового потока, при этом делается допущение о равенстве углов закрутки газового потока и пленки жидкости. Для проверки обоснованности этого допущения были проведены экспериментальные измерения этого параметра. Внутри контактного патрубка у смотрового стекла 8 были консольно вклеены на разной высоте неупругие непромокаемые нити.

При движении пленки жидкости по стенкам контактного патрубка они вытягивались вдоль линии тока, указывая угол закрутки пленки жидкости. Результаты измерений показали, что углы закрутки газового потока и пленки жидкости практически совпадают, а крутка потока не меняется по высоте контактного патрубка.

Исследование характеристик массообмена в ПВКУ проводилось на примере абсорбции диоксида углерода из газовой смеси 50%-м водным раствором метилдиэтанолamina. Определение эффективности массообмена производилось путем отбора проб газа на входе и на выходе из контактного патрубка и их последующего анализа.

Общеизвестным недостатком многоступенчатых тарельчатых массообменных аппаратов является наличие градиента уровня жидкости на тарелке. Перепад уровня жидкости на тарелке приводит к прорыву газов в местах наименьшей толщины слоя и снижению общей эффективности процесса.

Объемный расход жидкости на тарелке можно определить из выражения:

$$L_v = n \frac{\pi W_{cp} d^2}{4 \rho_G} \frac{G}{\rho_L G_m}, \quad (5)$$

где $n = \sum_{i=1}^N (2Y_i / S_i - 1)$ – количество контактных элементов на тарелке; S_i – расстояние между соседними элементами, м; $Y_i = (D_a^2/4 + (X_i - D_a/2)^2)^{0.5}$, м; $X_i = b_1 + iS_2$, м; ρ_G, ρ_L – плотности газа и жидкости, кг/м³; S_2 – расстояние между соседними рядами ПВКУ, м; L_m/G_m – отношение массовых расходов жидкой и газовой фаз, кг/кг; d – диаметр элемента, м; D_a – диаметр аппарата, м; W_{cp} – среднерасходная скорость в одном элементе, м/с.

Принимая, что движение жидкости по тарелке аппарата с вихревыми контактными устройствами аналогично поперечному обтеканию жидкостью пучка труб, можно предположить, что возникновение градиента уровня жидкости связано с сопротивлением контактных элементов движению жидкости. Следовательно, энергия потока жидкости, потерянная при прохождении каждого ряда контактных элементов, идет на увеличение высоты слоя жидкости перед рядом ПВКУ. Исходя из этого, изменение уровня жидкости в i -ом ряду можно оценить из выражения:

$$\Delta h_i = \xi_i \left(\frac{L_v}{S_i} \right)^2 / (2g), \quad (6)$$

где S_i – площадь прохода жидкости в ряду контактных элементов; g – ускорение свободного падения. Как видно из графиков на рис. 6, изменение уровня жидкости более существенно для аппаратов больших диаметров, так при

увеличении диаметра аппарата с 0,8 до 2 метров величина максимальной высоты уровня жидкости на тарелке возрастает в 1,5 раза.

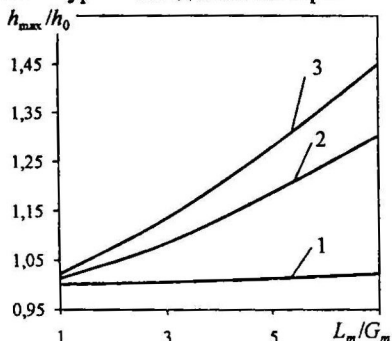


Рис. 6 Изменение уровня жидкости на тарелке. $h_0 = 0,09$ м; $L_m/G_m = 3$ кг/кг; $d = 0,05$ м; $W_{cp} = 15$ м/с; D_a м: 1 – 0,8; 2 – 1,4; 3 – 2.

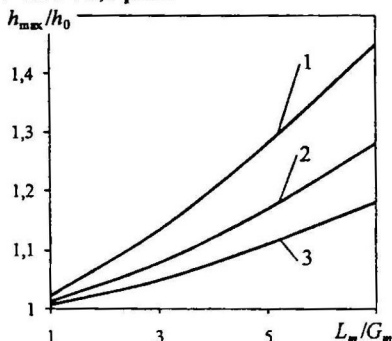


Рис. 7 Изменение уровня жидкости на тарелке. $D_a = 2$ м; $L_m/G_m = 3$ кг/кг; $d = 0,05$ м; $W_{cp} = 15$ м/с; h_0 , м: 1 – 0,09; 2 – 0,11; 3 – 0,13.

Одним из способов уменьшения градиента уровня жидкости на тарелке может стать увеличение начальной высоты слоя путем установки более высокой переливной планки, это приводит к уменьшению линейной скорости жидкости на тарелке. При увеличении высоты переливной планки с 0,09 до 0,13 м максимальный перепад уровня жидкости уменьшается на 25% (рис. 7).

В третьей главе рассматриваются закономерности процесса сорбции диоксида углерода в прямоточно-вихревых контактных устройствах. Приводится краткий обзор существующих методик расчета процесса физической сорбции для условий и параметров потоков, сходных с процессами в ПВКУ. Предлагается методика расчета эффективности сорбционной очистки газов от диоксида углерода.

Исследования работы ПВКУ показали, что скорость потоков, интенсивность их перемешивания, вид и величина межфазной поверхности существенно меняются по высоте контактного устройства. В этих условиях расчеты по усредненным гидродинамическим и кинетическим параметрам не дают положительных результатов. В связи с этим контактные устройства разделяют на несколько гидродинамически однородных зон. При работе предлагаемого прямоточно-вихревого контактного устройства можно выделить три гидродинамически однородные зоны. В 1-ой зоне происходит перекрестное взаимодействие газового и жидкостного потока, при постоянстве расхода газовой и жидкостной фаз. Во 2-ой зоне – прямоточное взаимодействие фаз, при постоянном L_m/G_m . В 3-ей зоне – прямоточное взаимодействие фаз, при условии постепенного истечения жидкости через отверстия сепаратора.

Уравнение материального баланса для первой зоны имеет вид:

$$G_v y = G_v (y + dy) + dM_{f1} \quad (7)$$

Преобразовав которое, можно получить уравнение вида:

$$G \cdot dy = -K_{y1} \cdot dF_1 \cdot (y - y^*) \quad (8)$$

Преобразуя и интегрируя это выражение граничными условиями $y|_{z=0} = y_0$ и $y|_{z=h} = y_1$ и допустив, что $K_{y1} = \text{const.}$ на высоте h_1 и расход газовой фазы сохраняется неизменным, получаем уравнение вида (9), решив которое для каждой из характерных зон, можно рассчитать концентрацию компонента в газе:

$$\int_{y_0}^{y_1} \frac{dy}{(y - y^*)} = -N_{y1} \quad (9)$$

где $N_{y1} = (F_1 \cdot K_{y1}) / G_v$ - число единиц переноса в первой гидродинамически однородной зоне. Решая уравнение (9) можно определить концентрацию извлекаемого компонента в газовой фазе на выходе из гидродинамически однородной зоны.

Аналогично можно составить и решить уравнения вида (9) для каждой гидродинамически однородной зоны и рассчитать концентрацию извлекаемого компонента на выходе из контактного устройства.

При решении уравнений вида (9) наиболее сложным является определение коэффициентов массоотдачи, которые в данной работе определялись из аналогии Кольборна:

$$\frac{Sh}{Re \cdot Sc} = \frac{\beta}{W} = \frac{\tau_z}{\rho \cdot W^2} Sc^{-2/3}, \quad (10)$$

где $\tau_z = \tau_f + \tau_a$ - суммарные касательные напряжения на границе раздела газа и жидкости, складывающиеся из $\tau_f = C_f \cdot \rho_L (W_G - U_h)^2 / 8$ - касательного напряжения пленки жидкости от наличия движущегося газового потока; $\tau_a = E_a \rho_L V \sin \alpha (V \cos \alpha - U_h)$ - напряжения от срыва и возвращения в пленку капель жидкости, где E_a - доля жидкости в каплях. Такой подход позволяет учесть влияние интенсификации массообмена выпадающими каплями жидкости.

$$E_{TGi} = (y_0 - y_i) / (y_0 - y_*) \quad (11)$$

Технологическая эффективность для каждой гидродинамически однородной зоны определяется из выражения (11), а полная эффективность контактного устройства из формулы:

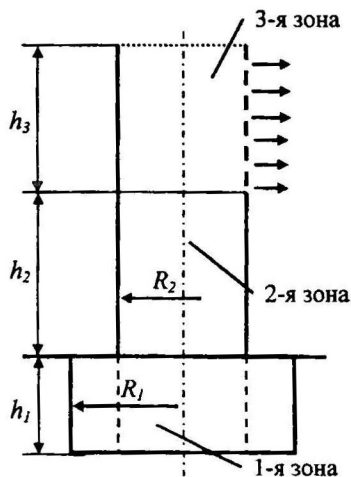


Рис. 8 Расчетная схема прямоточно-вихревого контактного устройства

$$E_{TG} = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - E_{TGi}) \quad (12)$$

Эффективность каждого контактного устройства не совпадает с эффективностью ступени с ПВКУ в целом. Прореагировавшая жидкость отделяется от газового потока в сепарационных узлах ПВКУ и снова попадает на тарелку, при этом она смешивается со свежепоступающей.

Для оценки эффективности принятых конструктивных решений и влияния рециркуляции жидкости на тарелке на эффективность ступени в ПВКУ была составлена схема потоков на тарелке с N рядами вихревых контактных устройств (рис. 9).

$$x'_i = x'_i + E_i \left(\frac{y_0}{m} - x'_i \right) / \left(1 + \frac{L_{Vi}}{G_{Vi}} \right) \quad (13)$$

Уравнение (13) позволяет определить состав жидкости на выходе из контактного устройства.

$$x''_T = (L_{i-1} x'_{i-1} + (L_{iT} - L_{i-1}) x'_{Ti} + k L_{Vi} x'_i - L_{Vi} x'_i) / (L_{iT} - L_{i-1}) \quad (14)$$

Состав жидкости на тарелке в пространстве между рядами определяется из уравнения (14). Здесь L_{Vi} – объемный расход жидкости в ПВКУ, м³/с; L_{iT} – объемный расход жидкости на ступени, м³/с; x'_T и x''_T – концентрации компонента в жидкости на входе и на выходе в межрядное пространство, кмоль/м³; k – коэффициент рециркуляции жидкости в ряду, равен доле жидкой фазы, возвращаемой на вход i -того ряда контактных элементов. Для контактных элементов традиционных конструкций, сепарация жидкости в которых осуществляется во все стороны, k будет равен 0,5. Особенностью предлагаемой конструкции ПВКУ является односторонняя сепарация жидкости, т.е. $k = 0$. Кроме того на работу контактного устройства влияет состав жидкости, поступающей в ПВКУ через питающий патрубок, а он в свою очередь зависит от режима перемешивания жидкости в пространстве между рядами. Анализируя расчетную схему, можно предположить два предельных случая. При идеальном вытеснении жидкости по высоте слоя применимо равенство: $x'_i = x'_T$, в случае идеального перемешивания жидкости в пространстве между рядами используется равенство: $x'_i = x''_T$. Для определения параметров работы контактной ступени составляется система уравнений для каждого i -того ряда.

Последовательное решение получаемых уравнений для всех рядов контактной ступени позволяет определить концентрации диоксида углерода в газе и жидкости на входе и на выходе со ступени. Состав газа на выходе из контактной ступени определяется по формуле:

$$y_k = \sum_{i=1}^n G_{Ti} y_i / \sum_{i=1}^n G_{Vi} \quad (15)$$

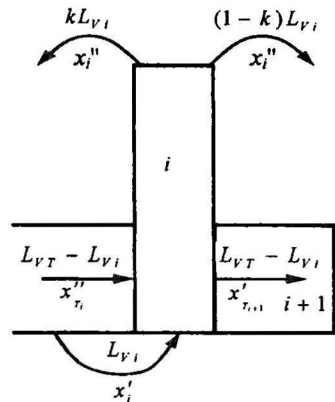


Рис. 9 Схема потоков на тарелке с ПВКУ

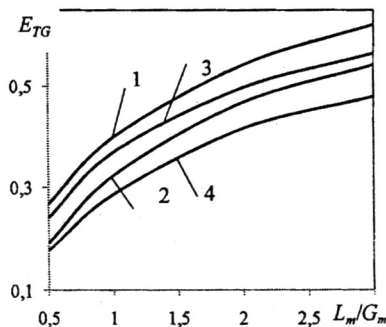


Рис. 10 Зависимость технологической эффективности от величины удельной нагрузки L_m/G_m , кг/кг в контактном элементе: 1 – $k = 0$, идеальное вытеснение жидкости; 2 – $k = 0,5$, идеальное вытеснение жидкости; 3 – $k = 0$, идеальное перемешивание жидкости; 4 – $k = 0,5$, идеальное перемешивание жидкости

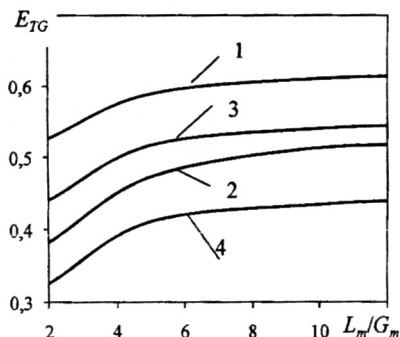


Рис. 11 Зависимость технологической эффективности от величины удельной нагрузки L_m/G_m , кг/кг в колонне: 1 – $k = 0$, идеальное вытеснение жидкости; 2 – $k = 0,5$, идеальное вытеснение жидкости; 3 – $k = 0$, идеальное перемешивание жидкости; 4 – $k = 0,5$, идеальное перемешивание жидкости

Как следует из графиков, представленных на рис. 10 и 11, эффективность работы ступени с предлагаемыми контактными устройствами на 17-20% выше, чем на ступенях с традиционными контактными устройствами во всем диапазоне удельных нагрузок.

На эффективность работы каждого ряда контактных элементов так же оказывает влияние изменение высоты уровня жидкости на ступени, так как от него зависит величина подпора жидкости и орошение каждого контактного устройства.

$$W_v = W_k \left(\frac{d_k}{d_v} \right)^2 \frac{L_m \rho_g}{G_m \rho_l} \quad (16)$$

Значение скорости жидкости в питающем патрубке ПВКУ можно определить по формуле (16).

$$h_k + h_v + \frac{W_v^2}{2g} + \frac{P_v}{\rho_l g} = \frac{W_v^2}{2g} + \frac{P}{\rho_l g} + \Sigma h \quad (17)$$

Закон сохранения энергии в контактном патрубке можно записать в виде (17).

$$\Sigma h = \left(\xi_o + \lambda \frac{d_v}{L_m} + \xi_{180} \right) \frac{W_v^2}{2g} \quad (18)$$

Потери напора в узле ввода жидкости определяются из выражения (18). После преобразования (17), с учетом (18) и (16) получаем зависимость между

высотой слоя жидкости на тарелке и отношением массовых расходов жидкой и газовой фаз в виде:

$$h_k = \frac{\xi_z}{2g} \left[W_k \left(\frac{d_k}{d_v} \right)^2 \frac{L_m \rho_G}{G_m \rho_L} \right]^2 - h_k - \frac{1}{\rho_L g} \left(\rho_G W_k^2 \int_0^{R_k} \frac{dr}{r} \right) \quad (19)$$

На рис. 12 представлены зависимости эффективности каждого ряда контактных элементов на тарелке при величине перепада уровня жидкости 100 мм, рассчитанные с учетом изменения высоты слоя перед каждым рядом

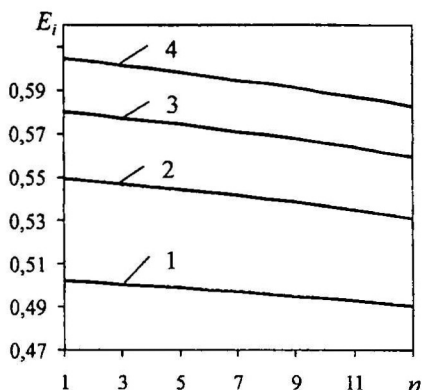


Рис. 12 Эффективность работы прямоточно-вихревых контактных устройств при градиенте жидкости на тарелке 100 мм и при скоростях газа: 1 – $W = 16,6$ м/с; 2 – 21,1; 3 – 25,4; 4 – 28,8

химической сорбции диоксида углерода. Малая растворимость диоксида углерода в воде приводит к необходимости использования более дорогих поглотителей, таких как растворы аминов. В качестве основного хемосорбента для поглощения CO_2 из водородсодержащих газов использовался раствор моноэтаноламина (МЭА), обладающий высокой поглотительной способностью, особенно при низких парциальных давлениях CO_2 . Однако он обладает такими недостатками, как повышенные затраты тепла на регенерацию раствора, высокой скоростью побочных реакций и коррозией оборудования.

Для устранения указанных недостатков предлагается использование абсорбентов на основе метилдиэтаноламина. Растворы МДЭА легче регенерируются, скорость коррозии и деградации раствора меньше, чем у МЭА. Необходимое количество тепла на регенерацию растворов МДЭА на 30-40% меньше, по сравнению с МЭА, что обеспечивает экономию энергии. При применении МДЭА наблюдается значительное снижение деструкции абсорбента по сравнению с растворами МЭА.

Отличие механизма реакции диоксида углерода с третичным амином в том, что он не реагирует непосредственно с поглощаемым компонентом. Вместо

ПВКУ. Из графиков видно, что несмотря на некоторое снижение эффективности поглощения от ряда к ряду, общее снижение эффективности ступени будет незначительным. Поэтому можно утверждать, что влияние градиента уровня жидкости на общую эффективность работы контактной ступени с предлагаемыми ПВКУ незначительно, что выгодно отличает аппараты этого типа от традиционных тарельчатых барботажных колонн.

В четвертой главе рассматриваются основные закономерности процессов

этого, третичные амины действуют в качестве основания, которое катализирует гидратацию CO_2 . Ниже представлена методология расчета хемосорбционного процесса в предложенном аппарате вихревого типа.

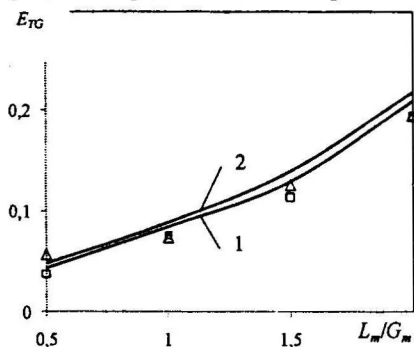


Рис. 13 Зависимость технологической эффективности процесса хемосорбционной очистки в прямоточно-вихревом контактном устройстве от соотношения удельных массовых нагрузок L_m/G_m , кг/кг при температуре процесса t , °C: 1 – 50; 2 – 20

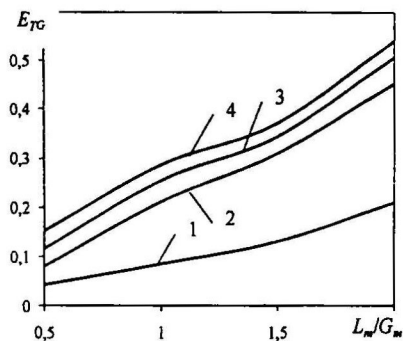


Рис. 14 Зависимость технологической эффективности процесса хемосорбционной очистки в прямоточно-вихревом контактном устройстве от соотношения удельных массовых нагрузок L_m/G_m , кг/кг при давлениях процесса P , МПа: 1 – 0,1; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3

В основе предлагаемой методики лежит представление о том, что:

- поглощаемый компонент мгновенно реагирует с активной частью хемосорбента;
- при протекании реакции в массе жидкости на 1 моль CO_2 расходуется 1 моль МДЭА.

Уравнения материального баланса для прямоточно-вихревого контактного устройства не отличаются для процессов физической и химической сорбции.

Использование в качестве поглотителя хемосорбентов на основе водных растворов аминов приводит к изменению положения линии равновесия в системах жидкость-газ, кроме того, при условии избытка хемосорбента, концентрацию физически растворенного в поглотителе диоксида углерода можно принять равной нулю. В этом случае равной нулю будет и значение равновесной концентрации диоксида углерода.

Произведя расчет состава газа на выходе из контактного устройства, можно считать технологическую эффективность хемосорбционного процесса в ПВКУ. Результаты расчетов и сравнение их с экспериментальными данными представлены на рис. 13-14. Погрешность расчета эффективности очистки водородсодержащих газов от CO_2 раствором МДЭА составила 14%.

Таким образом, многоступенчатые массообменные аппараты с прямоточно-вихревыми контактными устройствами являются наиболее применимыми аппаратами для очистки больших объемов водородсодержащих

газов, так как смогут обеспечить хорошее качество очистки при больших нагрузках, когда применение традиционного массообменного оборудования невозможно.

В пятой главе рассматривается технологическая схема очистки водородсодержащих газов от диоксида углерода абсорбентами на основе МДЭА в аппаратах с предлагаемыми прямоточно-вихревыми контактными устройствами.

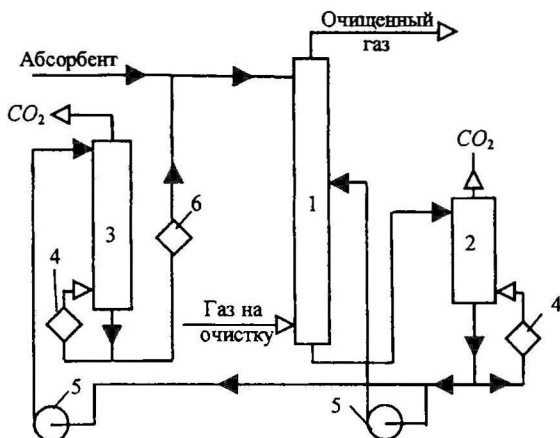


Рис. 15 Схема двухступенчатой очистки от CO_2 водным раствором МДЭА:

1 – абсорбер, 2, 3, 4 – десорберы, 5 – теплообменник, 6 – испаритель,
7 – холодильник, 8, 9, 10 – насосы

Особенностью предлагаемой схемы является то, что в одном аппарате происходит двухступенчатая очистка от диоксида углерода. Нижняя часть колонны 1 орошается частично регенерированным абсорбентом, поглощательной способности которого достаточно для первичной очистки конвертированного газа от диоксида углерода. Окончательная очистка от диоксида углерода осуществляется в верхней части абсорбера, которая орошается полностью регенерированным абсорбентом из десорбера 4.

Совместное решение уравнений материального и теплового балансов для всех технологической схемы позволяет определить концентрации извлекаемого компонента на входе и на выходе всех аппаратов технологической цепочки, значения расходов греющего пара и охлаждающей воды, выявить оптимальное значение отношения расхода частично регенерированного абсорбента к его общему количеству.

Проведение экономических расчетов позволяет говорить о целесообразности глубокой модернизации существующих схем абсорбционной очистки водородсодержащих газов от диоксида углерода путем установки предлагаемых прямоточно-вихревых контактных устройств и замены раствора моноэтаноламина на абсорбенты на основе МДЭА. Срок окупаемости затрат на проведение модернизации составляет 2,03 года.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Сравнительный анализ методов и аппаратного оформления процессов очистки водородсодержащих газов от диоксида углерода выявил целесообразность использования для поглощения CO_2 аппаратов с прямоточно-вихревыми контактными устройствами и абсорбентов на основе метилдиэтанолamina.

2. Разработаны и защищены патентами Российской Федерации на полезные модели конструкции прямоточно-вихревых контактных устройств для очистки водородсодержащих газов от диоксида углерода. Предложенные конструкции приняты к внедрению на ООО «ПромКомплект» г. Нижнекамск.

3. В результате экспериментальных и численных исследований получены зависимости скорости жидкости в сепарационных отверстиях ПВКУ от скорости несущего газового потока, величины удельной нагрузки по фазам и конструктивного исполнения отверстий.

4. Установлены основные технологические и конструктивные параметры, влияющие на скорость течения и изменение высоты слоя жидкости на тарелке многоступенчатого массообменного аппарата с предложенными прямоточно-вихревыми контактными устройствами.

5. Разработано математическое описание процесса поглощения диоксида углерода из водородсодержащих газов водным раствором метилдиэтанолamina, установлены зависимости эффективности поглощения CO_2 от величины удельного орошения и общего давления в системе.

6. Получены зависимости эффективности массообмена в аппаратах с прямоточно-вихревыми контактными устройствами, показано, что использование предложенных контактных устройств позволяет повысить эффективность работы ступени на 20% по сравнению с использованием ПВКУ других конструкций.

7. На созданной автором экспериментальной установке проведена серия исследований поглощения диоксида углерода из газовой смеси водным раствором метилдиэтанолamina в предложенном прямоточно-вихревом контактном устройстве. Исследования показали линейный характер увеличения эффективности поглощения с увеличением степени орошения аппарата.

8. Разработана принципиальная технологическая схема выделения диоксида углерода из водородсодержащих газов в многоступенчатых аппаратах с предложенными прямоточно-вихревыми контактными устройствами с использованием в качестве поглотителя водного раствора метилдиэтанолamina.

Основные обозначения

W_ϕ , W_r , W_z , W_ϕ – тангенциальная, радиальная, осевая и среднерасходная скорости газа, м/с; $W_{от}$ – скорость истечения жидкости из отверстий, м/с; U_ϕ , U_r , U_ϕ – тангенциальная, радиальная, средняя скорости пленки, м/с; a – диаметр капли, м; V – скорость капли, м/с; δ – толщина пленки жидкости, м; ρ_L , ρ_G – плотности жидкой и газовой фаз, кг/м³; P – давление, Па; G_m , L_m – массовые расходы газа и жидкости, кг/с; G_v , L_v – объемные расходы газа и жидкости, м³/с;

x, y – концентрация компонента в жидкой и газовой фазе, кмоль/м³; τ – касательное напряжение на границе раздела фаз, Па; R_a, D_a – радиус и диаметр рабочей зоны аппарата, м; h – высота, м; dM_f – количество вещества перешедшего из газ в пленку жидкости на участке высотой dz ; β_L, β_G – коэффициенты массоотдачи в жидкой и газовой фазах; Sh – число Шервуда; Pr – число Прандтля; Sc – число Шмидта; Re – число Рейнольдса; We – критерий Вебера; E_{TG} – технологическая эффективность в газовой фазе; E_h – эффективность по Хаузену; σ – поверхностное натяжение, Н/м²;

Индексы: 0 – начальное значение; r – проекция на радиус; z – проекция на ось аппарата; φ – тангенциальная составляющая; L – жидкая фаза; G – газовая фаза; a – капля; f – пленка; m – массовый расход.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

монография:

1. **Калимуллин, И. Р.** Производство и применение водорода / И. Р. Калимуллин, А. В. Дмитриев, Н. А. Николаев. – Казань : Новое знание, 2008. – 176 с.

журналы рекомендованные ВАК:

2. **Калимуллин, И. Р.** Экологические аспекты производства водорода / И. Р. Калимуллин, А. В. Дмитриев, Н. А. Николаев // Экология и промышленность России. – 2009. – № 3. – С. 38-39.

3. **Калимуллин, И. Р.** Применение аппаратов с интенсивными гидродинамическими режимами для снижения выбросов двуокиси углерода / И. Р. Калимуллин, Д. Д. Латыпов, А. В. Дмитриев // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 3. – С.15-19.

4. **Калимуллин, И. Р.** Очистка водородсодержащих газов в аппаратах вихревого типа / И. Р. Калимуллин, А. В. Дмитриев, А. Н. Николаев // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 8. – С.195-198.

5. **Калимуллин, И. Р.** Увеличение эффективности очистки газовых выбросов промышленных предприятий в аппаратах с прямоточно-вихревыми контактными устройствами / И. Р. Калимуллин, А. В. Дмитриев, А. Н. Николаев // Экология и промышленность России. – 2009. – № 12. – С. 11-13.

6. **Дмитриев, А. В.** Перспективы использования аппаратов прямоточно-вихревого типа для очистки крупнотоннажных газовых выбросов промышленных предприятий / А. В. Дмитриев, И. Р. Калимуллин, Н. А. Николаев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – № 3. – С. 125-127.

7. **Дмитриев, А. В.** Оценка изменения уровня жидкости на ступени массообменного аппарата с прямоточно-вихревыми контактными устройствами / А. В. Дмитриев, И. Р. Калимуллин, А. Н. Николаев // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2010. – № 8. – С. 11-13.

патенты:

8. Пат. 83713 Российская Федерация, МПК⁷ В 01 D 3/00. Прямоточно-вихревое контактное устройство / Калимуллин И. Р., Дмитриев А. В., Николаев Н. А.; заявители и патентообладатели Калимуллин И. Р., Дмитриев А. В. Гафиятов И.З., Николаев Н. А. – 2008127799/22, заявл. 08.07.2008. опубл. 10.02.2009, Бюл. № 4. – 2 с.

9. Пат. № 87923 РФ, МПК⁷ В 01 D 3/00. Прямоточно-вихревое устройство для контакта газа и жидкости / Калимуллин И. Р., Деев Е. Б., Николаев А. Н., Дмитриев А. В.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Казанский научный центр РАН. – 2009122044/22, заявл. 08.06.2009. опубл. 17.10.2009, Бюлл. № 30. – 3 с.

другие издания:

10. Калимуллин, И. Р. Снижение выбросов диоксида углерода пищевых предприятий, расположенных в черте города / И. Р. Калимуллин, А. В. Дмитриев // Материалы общероссийской конференции молодых учёных с международным участием «Пищевые технологии и биотехнология». – Казань: КГТУ, 2008. – С. 103.

11. Экологическая безопасность водородной энергетики / Э. Р. Гарифзянова, И. Р. Калимуллин, А. В. Дмитриев, Н. А. Николаев // Вторая Всероссийская студенческая научно-техническая конференция «Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология». Казань : Из-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – С. 318-321.

12. Калимуллин, И. Р. Проблемы перехода энергетики на уголь / И. Р. Калимуллин, А. В. Дмитриев // Сборник научных работ и сообщений «Актуальные проблемы современной науки». Казань : Из-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – С. 23-24.

13. Курбангалиева, Г. Р. Выделение водорода из водородсодержащих газов / Г. Р. Курбангалиева, И. Р. Калимуллин, А. В. Дмитриев // Всероссийская научно-практическая конференция «Инновации и высокие технологии XXI века». Нижнекамск : Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) КГТУ, 2009. – С. 31-33.

14. Дмитриев, А.В. Расчет эффективности очистки водородсодержащих газов в аппаратах вихревого типа / А. В. Дмитриев, И. Р. Калимуллин, А. Н. Николаев // Математически методы с технике и технологиях – ММТТ-23: сб. трудов XXIII Междунар. науч. конф.: в 12 т. Т. 4. Секция 4 / под общ. ред. В.С. Балакирева. – Саратов: Саратовский гос. технол. ун-т, 2010. – С. 64-66.

10 =

Подписано в печать 27 сентября 2010 г.

Форм. бум. 60X84 1/16 Печ. л. 1, 25. Тираж 120. Заказ №39.

Отпечатано в редакционно-издательском отделе

НХТИ (филиал) ГОУ ВПО «КГТУ»

Республика Татарстан, г. Нижнекамск, 423570, ул. 30 лет Победы, д. 5а.